

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-346575

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl.

C12N 11/04
 C02F 3/00
 C08F299/02
 C08G 18/67
 C08G 65/333
 // C12N 1/20
 (C12N 1/20
 C12R 1:38)

(21)Application number : 2000-172171

(71)Applicant : HITACHI PLANT ENG & CONSTR CO LTD
SHINNAKAMURA KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 08.06.2000

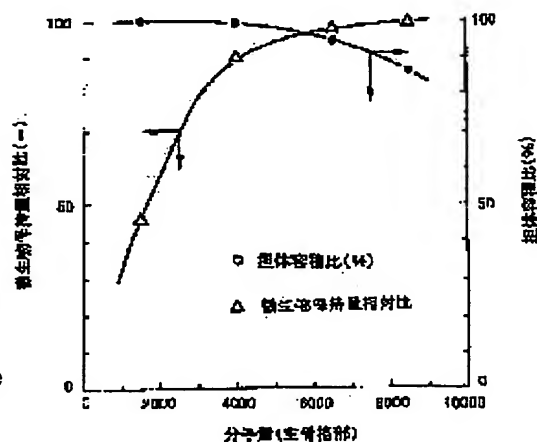
(72)Inventor : SUMINO TATSUO
 MORI NAOMICHI
 IGARASHI TAMIO
 EMORI HIROYOSHI
 KASHIWAGI MINORU
 NAKAMURA TAKAYUKI
 MATSUYAMA RYUICHI
 NAMIKI TSUTOMU

(54) OLIGOMER FOR BACTERIUM IMMOBILIZATION CARRIER, HYDROUS GEL OF THE OLIGOMER POLYMERIZATION AND HYDROUS GEL OF THE OLIGOMER POLYMERIZATION WITH IMMOBILIZED BACTERIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oligomer for a bacterium immobilization carrier capable of greatly increasing the retention of a bacterium, neither changeable in qualities nor decomposable with a bacterium, having a high mechanical strength and harmless to natural environment.

SOLUTION: This oligomer for the bacterium immobilization carrier is provided with a subsidiary skeleton part composed of a urethane bond and ethyleneoxy or a urethane bond, ethyleneoxy and propyleneoxy between a main skeleton part of a polyalkylene glycol and polymerizable double bonds located at both ends of the main skeleton part to lengthen a main chain and increases strength and abrasion resistance besides flexibility by network formation through the urethane bond. On the other hand, in order to alleviate hydrophobicity of a urethane part, the ethyleneoxy is bonded to the subsidiary part to improve compatibility with a bacterium.



LEGAL STATUS

<http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAj2aWuPDA413346575P1.htm>

7/28/2005

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Oligomer for microorganism immobilization support characterized by having the subframe section which is prepared between the main frame section of a polyalkylene glycol, the polymerization nature double bond radical located in the both ends of said main frame section, and said main frame section and said polymerization nature double bond radical, and consists of a urethane bond, ethyleneoxy or a urethane bond and ethyleneoxy, and propyleneoxy.

[Claim 2] said polyalkylene glycol -- ethyleneoxy (EO) m a carbon number -- alkyleneoxy (RO) n of 3 or 4 it is -- oligomer for the microorganism immobilization support of claim 1 characterized by consisting of the integer of m =20-100, and the integer of n=10-50.

[Claim 3] the following structure expression and k-B-O(AA-O) (EO) -- p(PO)q-UA-[O(EO)m(RO)n-UA] e-O (PO)q(EO)p-B-(O-AA) k -- here AA: An acryloyl radical or the methacryloyl radical k : By the radical shown by integer UA: -OCHN-I-NHCO- of :0-14 1 or 2B : Residue EO except the hydroxyl group of the alkane polyol of C2-C6: -CH2-CH2-O-p : Integer PO of 1-15: -CH2-CH(CH3)-O-q - I - Residue m except the isocyanate radical of organic diisocyanate : Integer e of 20-100 : 1-2n : Integer R of 10-50 : Oligomer for microorganism immobilization support characterized by having the alkylene group of C3-C4.

[Claim 4] said B -CH2-CH2- it is -- while -- aforementioned -I- Oligomer for microorganism immobilization support of claim 3 characterized by being isophorone residue.

[Claim 5] Oligomer polymerization water gel for microorganism immobilization support characterized by carrying out the polymerization of the any 1 oligomer of claims 1-4, and changing.

[Claim 6] Oligomer polymerization water gel by which the microorganism characterized by carrying out the polymerization of the any 1 oligomer of claims 1-4 under existence of a microorganism, and changing was fixed.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the oligomer polymerization water gel by which the microorganism was fixed by the oligomer polymerization water gel list which carried out the polymerization of the oligomer for the immobilization support for carrying out immobilization of the microorganism which starts the oligomer polymerization water gel by which the microorganism was fixed by the oligomer polymerization water gel list the oligomer for microorganism immobilization support, and for microorganism immobilization support, especially processes biologically a compound inorganic [in waste water], and/or organic, and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Biological waste treatment of waste water or sewage, Compared with chemical and physical processing, it is widely adopted from it being low cost comparatively. however Microorganism, What [has a late proliferation rate] There is a thing which is easy to carry out poisoning, or a thing which is hard to increase in the environment. It cannot necessarily be said as an efficient art. There, In order to form positively the environment where a microorganism tends to breed Adding the support which supports a microorganism on a front face in waste water ****, The approach which supplies the support which carried out immobilization of the specific microorganism to the interior beforehand in waste water is already put in practical use., As the gel ingredient which supports a microorganism, Are harmless to natural environment, It is not deteriorated or decomposed by the microorganism, A mechanical strength is high, It is required that a microorganism can be held so much etc. As the gel ingredient put in practical use until now, The oligomer of the polyethylene-glycol system of a publication or a polyvinyl alcohol system is in a Japanese-Patent-Application-No. 60-No. 44131 official report, the polymerization of the oligomer is carried out and the water gel for microorganism immobilization support is manufactured. And typical oligomer structure equips the main frame section and the both ends of a polyethylene glycol with a polymerization nature double bond radical. The water gel for microorganism immobilization support which carried out the polymerization of the conventional oligomer is excellent as a fixed object of the nitrification bacteria for ammoniacal nitrogen processing, and is used widely.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, these days, The class of environmental pollutant is diversified, Organic chlorine-based matter, Environmental hormone related substance, It has been necessary to disassemble matter, such as dioxin, biologically. In order to gather decomposition effectiveness since these microorganisms have slow catabolic rate or its proliferation rate is slow although these matter is disassembled by the specific microorganism It is required to hold a microorganism to high concentration., And as a technique of holding a microorganism to high concentration, there is an immobilization-ized technique which immobilization-izes a microorganism in water gel.

[0004] However, in the case of the microorganism which disassembles matter, such as an environmental hormone related substance, if it is not the water gel which can fix a fungus body in high concentration further from the microorganism concentration in which the conventional maintenance is possible, there is a problem that correspondence is difficult.

[0005] It was made in view of such a situation, and the amount of maintenance of a microorganism can be increased notably, moreover, it is not deteriorated or decomposed by the microorganism, but the mechanical strength of this invention is high and it aims at offering the oligomer polymerization water gel by which the

microorganism was fixed to natural environment at the harmless oligomer for microorganism immobilization support, and its oligomer polymerization water gel list.

[0006]

[The means for solving invention] It is characterized by equipping claim 1 of this invention with the subframe section which is prepared between the main frame section of a polyalkylene glycol, the polymerization nature double bond radical located in the both ends of said main frame section, and said main frame section and said polymerization nature double bond radical, and consists of a urethane bond, ethyleneoxy or a urethane bond and ethyleneoxy, and propyleneoxy, in order to attain said purpose.

[0007] According to invention of claim 1, as it had the subframe section which consists of a urethane bond, ethyleneoxy or a urethane bond and ethyleneoxy, and propyleneoxy between the main frame section of a polyalkylene glycol, and the polymerization nature double bond radical located in the both ends of the main frame section, the principal chain was lengthened. Moreover, the urethane double bond sections are formation (network) about crystallization structure by installation of a urethane bond. Reinforcement and abrasion resistance were made to increase remarkably in addition to carrying out and making water gel flexible. Even if it lengthens the main frame section and enlarges the amount of maintenance of a microorganism by this, the reinforcement of water gel does not fall. In addition, since the hydrophobicity of the urethane section checked immobilization-ization of a microorganism, hydrophobicity was eased by ethylene OKIDO.

[0008] moreover, the alkyleneoxy of the hydrophobicity [invention / of claim 2 / between / the straight chains of ethyleneoxy] as a polyalkylene glycol of claim 1 - it was made to incorporate by the ratio of a law Even if it lengthens ethyleneoxy excellent in compatibility with a microorganism by this and enlarges the amount of maintenance of a microorganism Degradation of the water gel by the microorganism can be prevented by incorporating alkyleneoxy.,

[0009] It is here. moreover, invention of claim 3 -- the following structure expression and k-B-O(AA-O) (EO) -- p(PO)q-UA-[O(EO)m(RO)n-UA] e-O(PO)q(EO)p-B-(O-AA) k -- AA: An acryloyl radical or the methacryloyl radical k : By the radical shown by integer UA: -OCHN-I-NHCO- of :0-14 1 or 2B : Residue EO except the hydroxyl group of the alkane polyol of C2-C6: -CH2-CH2-O-p : Integer PO of 1-15: -CH2-CH(CH3)-O-q - 1 - Residue m except the isocyanate radical of organic diisocyanate : Integer e of 20-100 : 1-2n : Integer R of 10-50 : It is characterized by having the alkylene group of C3-C4.

[0010] Claim 3 of this invention is shown concretely [the chemical structure type of oligomer structure which satisfies the conditions of claims 1 and 2] one example.

[0011] It sets to claim 3 and claim 4 is B. -CH2-CH2 - It carries out and is -I. - It constitutes from isophorone residue.

[0012] Claim 5 is the water gel to which the polymerization of each aforementioned oligomer was carried out, and is the gel of the type which adheres and breeds a microorganism on the front face.

[0013] Claim 6 is the water gel of the type which was made to carry out a polymerization after mixing oligomer and a microorganism, and carried out immobilization of the microorganism.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of desirable operation of the oligomer polymerization water gel by which the microorganism was fixed by the accompanying drawing by the oligomer polymerization water gel list the oligomer for the microorganism immobilization support of this invention and for microorganism immobilization support is explained in full detail.

[0015] In this invention, if it is not the water gel which can fix a fungus body in high concentration further from the microorganism concentration in which the conventional maintenance is possible, in order to solve the problem that correspondence is difficult in the case of the microorganism which disassembles matter, such as an environmental hormone related substance, the building envelope of the water gel which fixes a microorganism is enlarged, The colony of a microorganism is enlarged, It examined increasing the amount of maintenance of a microorganism. Are harmless to natural environment required as water gel which only enlarges the building envelope of water gel and it not only can hold a microorganism so much, but supports a microorganism in this examination, It is not deteriorated or decomposed by the microorganism, The following amelioration was performed about the molecular structure of the oligomer which is a raw material so that a mechanical strength could also satisfy a high thing.

(1) Although ethyleneoxy (-CH2CH2-O-) was used as the principal chain and molecular weight was 800 to

about 1200, the polyalkylene glycol which constitutes the main frame section of the oligomer of the amelioration former of the main frame section of oligomer extends a principal chain, and enabled it to form the big water gel of a building envelope so that it may become the magnitude of one several times the molecular weight of this about this. In this case, when the die length of the principal chain of ethyleneoxy excellent in compatibility with a microorganism is enlarged, it is, Water gel becomes easy to deteriorate by the microorganism. hydrophobic alkyleneoxy in order that this invention person may prevent degradation of ethyleneoxy as this solution - when incorporated by the ratio of a law, even if it lengthened the die length of a principal chain, degradation of the water gel by the microorganism could be prevented, and it found out that a principal chain could be strengthened. That is, it is more desirable ethyleneoxy and a carbon number consist of the hydrophobic block copolymerization or random copolymerization with alkyleneoxy of 3 (propyleneoxy) or 4 (butylene oxy-** tetrahydrofuran) rather than constituting the polyalkylene glycol which constitutes the main frame section only from ethyleneoxy.

(2) The oligomer end was improved by putting in the subframe section which consists of a urethane bond, Ethyleneoxy (-CH₂CH₂-O-) p or a urethane bond, ethyleneoxy, and propyleneoxy (-CH₂-CH(CH₃)-O-) between the amelioration main frame section of an oligomer end, and a polymerization nature double bond radical. Namely, after shaping of the water gel according to a polymerization reaction by putting in a urethane bond between the main frame section and a polymerization nature double bond radical, The urethane double bond sections are formation (network) about crystallization structure. It carries out, Reinforcement and abrasion resistance can be made to increase remarkably in addition to the flexibility of water gel. However, even if the hydrophobicity of the urethane section tends to work strongly and tends to adhere or fix a microorganism only by putting in a urethane bond between the main frame section and a polymerization nature double bond radical, oligomer and a microorganism dissociate, There is adhesion or a problem that-izing cannot be carried out [immobilization]. then, this invention person -- between a urethane bond and polymerization nature double bond radicals -- the ethyleneoxy of a hydrophilic property -- independent -- or this problem was solved when optimum dose came out of ethyleneoxy and propyleneoxy comparatively. In this case, the compounding ratio of propyleneoxy needs to make it smaller than the compounding ratio of ethyleneoxy. Water gel with the big amount of microorganism maintenance can be obtained being able to increase compatibility with a microorganism and maintaining reinforcement and abrasion resistance by this, in addition to flexibility, even if a urethane bond occurs between the main frame section and a polymerization nature double bond radical. [0016] Here as an urethane cross linking agent which forms a urethane bond tolylene diisocyanate (Tolylene diisocyanate) 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate (4 and 4'-Diphenylmethane diisocyanate), naphthylene diisocyanate (Naphthylene diisocyanate) The water addition 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate (Hydrogenated 4,4'-diphenylmethane diisocyanate), To TORIMECHIRU, KISAMECHI range isocyanate (Trimethyl hexamethylene diisocyanate), Hexamethylene di-isocyanate (Hexamethylene diisocyanate), Meta-xylylene diisocyanate (m-Xylylene diisocyanate), Tetramethyl xylylene diisocyanate (Tetramethyl xylylene diisocyanate), isophorone diisocyanate (Isophoronediiisocyanate) and norbornane diisocyanate (Norbornane diisocyanate) etc. -- there is organic diisocyanate These may be used independently or two or more sorts may be used together.

[0017] thus, the subframe section which the oligomer for the microorganism immobilization support of this invention accomplishes by amelioration of the main frame section of oligomer, and an end, and is prepared between the main frame section of a polyalkylene glycol, the polymerization nature double bond radical located in the both ends of the main frame section, and the main frame section and a polymerization nature double bond radical as described above, and consists of a urethane bond, ethyleneoxy or a urethane bond and ethyleneoxy, and PUROBIRENOKISHI -- since -- it is constituted. in this case, a polyalkylene glycol -- ethyleneoxy (EO) m a carbon number -- alkyleneoxy (RO) n of 3 or 4 it is -- it is desirable to change for the integer of m=20-100 and the integer of n=10-50. Moreover, as for a polymerization nature double bond radical, it is desirable that they are acrylate or methacrylate.

[0018] Moreover, as an example of the concrete structure expression which the main frame section of the above-mentioned oligomer and an end improved, as shown in a formula (1), it is k-B-O(AA-O) (EO)_p(PO)_q-UA-[O(EO)_m(RO)_n-UA] e-O(PO)_q(EO)_p-B-(O-AA) k. -- (1)

Here AA: An acryloyl radical or the methacryloyl radical k : By the radical shown by integer UA: -OCHN-I-NHCO- of :0-14 1 or 2B : Residue EO except the hydroxyl group of the alkane polyol of C₂-C₆: -CH₂-CH₂-O-

p : Integer PO of 1-15: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-q-I$ - Residue m except the isocyanate radical of organic diisocyanate : Integer e of 20-100 : $1-2n$: Integer R of 10-50 : It has the alkylene group of C3-C4, and is constituted.

[0019] a formula (1) -- setting -- B $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ it is -- while -I- It is desirable that it is isophorone residue.

[0020] And adhesion or the oligomer polymerization water gel (henceforth "support") for immobilization-izing is formed in a microorganism by adding a polymerization promotor, a polymerization initiator, a polymerization retarder, etc. to the oligomer which consists of the above-mentioned structure, and carrying out a polymerization to it by radical reaction. the oligomer polymerization water gel (following and "microorganism immobilization support) by which the microorganism was immobilization-ized by suspending the microorganism and active sludge for immobilization-izing, adding a polymerization promotor, a polymerization initiator, a polymerization retarder, etc. to this, and carrying out a polymerization to the water solution of oligomer of 5 - 70% of concentration by radical reaction in formation of this support -- saying -- it can obtain. In addition, a well-known approach can be used about the approach of carrying out the polymerization of the oligomer.

[0021] Thus, amelioration of the main frame section of oligomer, and an end which is a raw material for immobilization-izing a microorganism, The microorganism concentration after acclimatization is high, By the microorganism, it is not deteriorated or decomposed, but excels in reinforcement and abrasion resistance, and harmless microorganism immobilization support can be further obtained to natural environment. And this oligomer structure is ammonia, Trichlene, It excels in permeability, such as dioxin, gas which occurred by these oxides and metabolic turnovers, and oxygen, It is suitable as a gel ingredient of the microorganism immobilization support for waste water treatment. [0022] Moreover, in immobilization-ization of a microorganism, if 300 or less mg/L of microorganisms and active sludge are preferably immobilization-ized for the concentration of the polymerization retarder contained in oligomer, a terminator, and polymerization inhibitor using the gel ingredient of the range of 50 - 200 mg/L, both reinforcement and activity can obtain good microorganism immobilization support.

[0023] the following correspond as a class of the terminator contained in oligomer, polymerization inhibitor, and polymerization retarder these -- one kind -- or two or more kinds can be used, combining. [0024]

Hydroquinone (Hydroquinone), the hydroquinone monomethyl ether (Hydroquinone Monomethylether), A benzoquinone (p-Benzoquinone), a methyl benzoquinone (Methyl-p-benzoquinone), Methyl hydroquinone (Methyl-hydroquinone), tertiarybutyl hydroquinone (tert-Butyl-hydroquinone) etc. -- a quinone system polymerization retarder -- Amine compounds, such as phenothiazin (Phenothiazine) and a naphthyl phenylenediamine (N and N'-Di-2-naphthyl-p-phenylenediamine), Butylhydroxytoluene (2, 6-Di-tert-butyl-4-methylphenol), METEREN bis-methyl tert butylphenol 2 and 2'-Methylenebis (4-methyl-6-tert-butyl phenol) etc. -- a phenol system compound -- triphenyl phosphite (Triphenyl phosphite) and tris nonylphenyl FOSU fight (Trisnonylphenyl phosphite) etc. -- there is a Lynn system compound.

[0025] The oligomer which has the structure expression of $k-B-O(AA-O)(EO)_p(PO)_q-UA-[O(EO)_m(RO)_n-UA]_e-O(PO)_q(EO)_p-B-(O-AA)_k$ of this invention is used for drawing 1. The relation and the main frame section $[-(EO)_m(RO)_n-]$ with the amount of microorganism maintenance relative ratio when immobilization-izing the molecular weight and nitrification bacteria of the main frame section $[-(EO)_m(RO)_n-]$ Relation with the support volume ratio showing degradation of molecular weight and support is shown.

[0026] Drawing 2 is a urethane bond and Ethyleneoxy (EO) p about the subframe section. When constituted, it is Ethyleneoxy (EO) p. p The relation between a number and the amount of microorganism maintenance relative ratio, and p The relation between a number and the rate of crystallization structure is shown. Here, the rate of crystallization structure expresses the physical-properties-stability of support, and when the rate of crystallization structure is low, it has a problem [become / out / easy to wear support].

[0027] And the amount of microorganism maintenance relative ratio [A], a support volume ratio [B], and the rate of crystallization structure [C] are expressed with the following formulas. In addition, at drawing 1 and drawing 2, the criteria used as the denominator of the amount of microorganism maintenance relative ratio differ, and a relative comparison is carried out by drawing 1, using as 100 number of microorganism in the support fixed with the ingredient of the molecular weight (the main frame section) 8400 of an axis of abscissa. Moreover, a relative comparison is carried out in drawing 2, using as 100 number of microorganism in the support fixed with the ingredient of $p=18$ of an axis of abscissa.

$$\text{図 1 の A} = \frac{\text{各分子量で固定化した担体での微生物量}}{\text{分子量8400で固定化した担体での微生物量}} \times 100$$

$$\text{図 2 の A} = \frac{p = 2 \sim 18 \text{ の各材料で固定化した担体の微生物量}}{p = 18 \text{ の材料で固定化した担体での微生物量}} \times 100$$

$$B (\%) = (3 \text{ ヶ月使用後の担体体積} / \text{初期担体体積}) \times 100$$

$$C = (\text{担体のべたつき始めの含水率} / \text{初期担体の含水率}) \times 100$$

It is the main frame section $-(EO) m (RO) n-$ so that drawing 1 may show. If molecular weight of the polyalkylene glycol to constitute is enlarged It goes up, while the amount of microorganism maintenance relative ratio increases rapidly about to 4000 and molecular weight draws a loose curve after that., Moreover, ethyleneoxy combined with the edge so that drawing 2 might show $-(EO) p-$ p Also when a number is increased, the amount of microorganism maintenance relative ratio increases. Thereby, the amount of maintenance of the microorganism held to support can be increased.

[0028] However, they are (refer to drawing 1) and p in become **** that support tends to deteriorate so that it may understand from a support volume ratio falling if molecular weight becomes large. If a number is increased It is tended to wear support out and it becomes so that it may understand from the rate of crystallization structure falling (refer to drawing 2).,

[0029] As for the molecular weight of the polyalkylene glycol of this to the main frame section, 1500 to about 7000 are desirable. Moreover, they are a urethane bond and Ethyleneoxy (EO) p about the subframe section. When constituted, it is ethyleneoxy $-(EO) p-$. P The range of a number of 2-15 is desirable. Furthermore, ethyleneoxy when the subframe section is constituted from a urethane bond, ethyleneoxy, and propyleneoxy $-(EO) p-$ Propyleneoxy of optimum dose $-(PO) q-$ Since decline in the rate of crystallization structure is controlled when you make it intermingled, it is P. It is possible to make a number increase further. However, the compounding ratio of propyleneoxy needs to make it fewer than the amount of ethyleneoxy in this case.

[0030] Although drawing 1 and drawing 2 estimated by the case where a microorganism is put in and fixed, also when the support which does not put in a microorganism was produced and a support volume ratio and the rate of crystallization structure were measured, the same inclination as drawing 1 and drawing 2 was acquired.

[0031] This can be said to be that the support of 2-15 has a support volume ratio and a high rate of crystallization structure, there is little degradation of support, and the molecular weight 1500-7000 of the polyalkylene glycol of the main frame section and the number of p of ethyleneoxy are the support which cannot be easily worn out. Therefore, the support of this invention is effective also as support for adhesion which makes not only the support for immobilization-izing that put in the microorganism but a microorganism adhere to a front face.

[0032]

[Example] (Example 1) The microorganism immobilization support which immobilization-ized the bisphenol A decomposition bacteria (Sphingomonas sp. bacteria concentration is 5×10^6 cells / mL) by the support of this invention is used, and the example when processing bisphenol A which is an environmental hormone related substance is shown. [0033] The model structure and the manufacture approach of oligomer which were used in the example 1 are as follows.

[0034] model structure-expression: -- AA-O(EO) p-UA-O(EO)m(RO)n-UA-(EO) p-O-AA -- here -- p**8, m**54, n**11, and AA : Methacryloyl one and EO : Ethyleneoxy and PO : Propyleneoxy and UA : It is -

-OCHN-I-NHCO- (I: residue except the isocyanate radical of isophorone diisocyanate).

[0035] The manufacture approach of this oligomer is polyether polyol [trade name: ADEKA Pluronic 25R-2 (Asahi Denka Kogyo K.K.) 3100g (one mol) and isophorone diisocyanate 444g (two mols) were taken and stirred, and di-n-butyl SUZUJI laurate 1.3g was further added in that condition.) which changes from propyleneoxy and ethyleneoxy to the flask of 5L equipped with an agitator, a thermometer, and air-quenching tubing. Under the present circumstances, although heat of reaction came out, reaction temperature was maintained at 80-90-degreeC, and the synthetic reaction was performed for 3 hours. Then, it cools stirring to 70-degreeC and is polyalkylene glycol monochrome methacrylate [trade name: BUREMMA-PE-350 (Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) it added stirring 868g (two mols) over 30 minutes.) after adding hydroquinone monomethyl ether (MEHQ) 0.44g (100 ppm) in the condition. Under the present circumstances, although heat of reaction comes out, reaction temperature was maintained at 80-90-degreeC, and it was made to react for 4 hours. The contents in the system of reaction are sampled and it is the wavelength (2270cm⁻¹) of an isocyanate radical with an infrared analyzer (IR). Since it did not see at all, it considered as reaction termination. The compost was the liquid of light yellow.

[0036] And the microorganism immobilization support by which the bisphenol A decomposition bacteria were immobilization-ized was obtained by suspending the bisphenol A decomposition bacteria for immobilization-izing, adding a polymerization promotor, a polymerization initiator, a polymerization retarder, etc. to this, and carrying out a polymerization to the oligomer water solution of 10% of concentration which consists of the above-mentioned structure by radical reaction.

[0037] On the other hand, the thing of m= 16 is used for the conventional oligomer structure as an example 1 of a comparison by AA-O(EO) m-AA, and the immobilization-ized approach of the bisphenol A decomposition bacteria is the same as that of an example 1.

[0038] And it is 1 in culture medium about an example 1 and the example 1 of a comparison. A bacterial count and compressive strength (mechanical strength) after carrying out KE month-long culture are shown in Table 1.

[0039]

[Table 1]

| | 担体保持の細菌数 | 圧縮強度 |
|-------|-----------------------------|------|
| 実施例 1 | 8×10^{10} cells/mL | 4. 0 |
| 比較例 1 | 4×10^8 cells/mL | 3. 2 |

[0040] As shown in Table 1, compared with the microorganism immobilization support of the example 1 of a comparison which the former carried out the oligomer polymerization of the microorganism immobilization support of the example 1 which carried out the polymerization of the oligomer of this invention, and immobilization-ized the bisphenol A decomposition bacteria, and immobilization-ized the bisphenol A decomposition bacteria, there were many bacterial amounts of maintenance and compressive strength also became high. Moreover, deformation, hydrolysis, etc. of support generated the microorganism immobilization support of the example 1 of a comparison by long-term operation for eight months, reduction in compressive strength was seen, and the microorganism immobilization support of an example 1 did not have deformation or hydrolysis of support, either, and did not have reduction in compressive strength, either.

[0041] Drawing 3 is with the microorganism immobilization support of an example 1, and the microorganism immobilization support of the example 1 of a comparison, and is as a result of [of having processed the waste water containing bisphenol A] processing. As this processing condition, the filling factor of the microorganism immobilization support to a reaction container was made into 10%, and the residence time was made into 18 hours.

[0042] O plotted to drawing 3 is what showed aging of the bisphenol A concentration in an inflow wastewater, and concentration changed by 100 - 110 mg/L. Moreover, ** is the bisphenol A concentration of the treated water at the time of using the microorganism immobilization support of an example 1, and ** is the bisphenol A

concentration of the treated water at the time of using the microorganism immobilization support of the example 1 of a comparison.

[0043] In the example 1 of a comparison, the bisphenol A concentration of treated water changed in the range of 50 - 70 mg/L, and it was as bad as about 50% as an elimination factor of bisphenol A so that drawing 3 might show.

[0044] On the other hand, although about 10 day room was taken to stabilize processing in the example 1, the bisphenol A concentration of treated water was stabilized in the low of 5 or less mg/L after that. As an elimination factor of bisphenol A, it was as good as 90% or more.

(Example 2) The microorganism immobilization support which immobilization-ized dioxin decomposition bacteria (*Pseudomonas* sp. bacteria concentration is 5×10^6 cells / mL) by the support of this invention is used, and the example when processing various kinds of dioxin is shown. [0045] The model structure of the oligomer used in the example 2 is as follows.

[0046] model structure-expression: -- AA-O(EO) p-UA-O(EO)m(RO)n-UA-(EO)'p-O-AA -- here -- p**6, m**61, n**26, and AA : Methacryloyl one and EO : Ethyleneoxy and PO : Propyleneoxy and UA : the radical shown by -OCHN-I-NHCO -- it is -- I It is the residue except the isocyanate radical of tolylene diisocyanate.

[0047] And the microorganism immobilization support by which dioxin decomposition bacteria were immobilization-ized was obtained by suspending the dioxin decomposition bacteria for immobilization-izing, adding a polymerization promotor, a polymerization initiator, a polymerization retarder, etc. to this, and carrying out a polymerization to the oligomer water solution of 10% of concentration which consists of the above-mentioned structure by radical reaction.

[0048] In addition, the manufacture approach of oligomer is the same as that of an example 1 fundamentally.

[0049] On the other hand, the thing of m= 16 is used for the conventional oligomer structure as an example 2 of a comparison by AA-O(EO) m-AA, and the immobilization-ized approach of dioxin decomposition bacteria is the same as that of an example 2.

[0050] And it is 1 in culture medium about an example 2 and the example 2 of a comparison. A bacterial count and compressive strength after carrying out KE month-long culture are shown in Table 2. [0051]

[Table 2]

| | 担体保持の細菌数 | 圧縮強度 |
|-------|-----------------------------|------|
| 実施例 2 | 9×10^{10} cells/mL | 4. 5 |
| 比較例 2 | 2×10^8 cells/mL | 3. 5 |

[0052] As shown in Table 2, compared with the microorganism immobilization support of the example 2 of a comparison which the former carried out the oligomer polymerization of the microorganism immobilization support of the example 2 which carried out the polymerization of the oligomer of this invention, and immobilization-ized dioxin decomposition bacteria, and immobilization-ized dioxin decomposition bacteria, there were many bacterial amounts of maintenance and compressive strength also became high. Moreover, deformation, hydrolysis, etc. of support generated the microorganism immobilization support of the example 2 of a comparison by long-term operation for eight months, reduction in compressive strength was seen, and the microorganism immobilization support of an example 2 did not have deformation or hydrolysis of support, either, and did not have reduction in compressive strength, either.

[0053] Drawing 4 is with the microorganism immobilization support of an example 2, and the microorganism immobilization support of the example 2 of a comparison, and is as a result of [of having processed the waste water containing various kinds of dioxin] processing. As this processing condition, the filling factor of the microorganism immobilization support to a reaction container was made into 10%, and the residence time was made into 24 hours. Moreover, as a class of dioxin, ten kinds of dioxin shown in drawing 4 was followed.

[0054] Drawing 4 showed three bar graphs of the dioxin concentration of the treated water at the time of using the dioxin concentration of the treated water at the time of using the dioxin concentration of an inflow

wastewater, and the microorganism immobilization support of the example 2 of a comparison, and the microorganism immobilization support of an example 2 as 1 set.

[0055] In the case of the example 2 of a comparison, the dioxin concentration of treated water was removed only about 10 to 30% compared with the dioxin concentration of an inflow wastewater, but the removal engine performance of dioxin was bad so that drawing 4 might show.

[0056] On the other hand, also in the case of dioxin which is hard to be removed, the dioxin concentration of the treated water of an example 2 was able to fall to the abbreviation 1/2 of the dioxin concentration of an inflow wastewater, and, in the case of the dioxin which is easy to be removed, was able to be removed to 1/10 or less.

(Example 3) The microorganism immobilization support which immobilization-ized active sludge (MLSS:20000 mg/L) extracted in the sewage disposal plant by the support of this invention is used, and the example when processing the waste water containing ammonia nitrogen is shown. [0057] The model structure of the oligomer used in the example 3 is as follows.

[0058] model structure-expression: (AA-O) -- k-B-O(EO) -- p(PO)q-UA-[O(EO)m(RO)n-UA] e-O(PO)q(EO)p-B-(O-AA) k -- here k**1, -B-:-CH₂-CH₂-, p**4, and q**2, m**70, n**30, e**1.2, AA : Methacryloyl one, EO : Ethyleneoxy, PO : Propyleneoxy, UA : It is the radical shown by -OCHN-I-NHCO, and is I. It is the residue except the isocyanate radical of tolylene diisocyanate.

[0059] And the microorganism immobilization support by which nitrification bacteria were immobilization-ized was obtained by suspending the active sludge for immobilization-izing, adding a polymerization promotor and a polymerization initiator to this, and carrying out a polymerization to the oligomer water solution of 10% of concentration which consists of the above-mentioned structure by radical reaction.

[0060] In addition, the manufacture approach of oligomer is the same as that of examples 1 and 2 fundamentally.

[0061] On the other hand, the thing of m= 14 is used for the conventional oligomer structure as an example 3 of a comparison by AA-O(EO) m-AA, and the immobilization-ized approach of active sludge is the same as that of an example 3.

[0062] And it is 1 in culture medium about an example 3 and the example 3 of a comparison. A bacterial count and compressive strength after carrying out KE month-long culture are shown in Table 3. [0063]

[Table 3]

| | 担体保持の細菌数 | 圧縮強度 |
|-------|-----------------------------|------|
| 実施例 3 | 3×10^{10} cells/mL | 5. 0 |
| 比較例 3 | 2×10^9 cells/mL | 3. 8 |

[0064] As shown in Table 3, compared with the microorganism immobilization support of the example 3 of a comparison which the microorganism immobilization support of the example 3 which carried out the polymerization of the oligomer of this invention, and immobilization-ized active sludge carried out the polymerization of the conventional oligomer, and immobilization-ized active sludge, there were many bacterial amounts of maintenance and compressive strength also became high. Moreover, deformation, hydrolysis, etc. of support generated the microorganism immobilization support of the example 3 of a comparison by long-term operation for six months, reduction in compressive strength was seen, and the microorganism immobilization support of an example 3 did not have deformation or hydrolysis of support, either, and did not have reduction in compressive strength, either.

[0065] Drawing 5 is with the microorganism immobilization support of an example 3, and the microorganism immobilization support of the example 3 of a comparison, and is as a result of [of having processed the waste water containing ammoniacal nitrogen] processing. As this processing condition, the filling factor of the microorganism immobilization support to a reaction container was made into 10%, and the residence time was made into 1.2 hours. Moreover, the water temperature of waste water was 13-15-degreeC.

[0066] O plotted to drawing 5 is what showed aging of the ammoniacal nitrogen concentration in an inflow

wastewater, and concentration changed by 38 - 60 mg/L. Moreover, ** is the ammoniacal nitrogen concentration of the treated water at the time of using the microorganism immobilization support of an example 3, and ** is the ammoniacal nitrogen concentration of the treated water at the time of using the microorganism immobilization support of the example 3 of a comparison.

[0067] In the example 3 of a comparison, the ammonia nitrogen concentration of treated water changed with 10 mg/L extent so that drawing 5 might show. On the other hand, in the example 1, the nitrification reaction by which the ammonia nitrogen concentration of treated water changed by the low which is 1 - 2 mg/L extent, and was stabilized also in low-temperature waste water was able to be performed.

[0068]

[Effect of the Invention] According to the oligomer polymerization water gel by which the microorganism was fixed by the oligomer for the microorganism immobilization support of this invention, and its oligomer polymerization water gel list, the amount of maintenance of a microorganism can be increased notably, as explained above, moreover, it is not deteriorated or decomposed by the microorganism, but a mechanical strength is high and the oligomer polymerization water gel by which the microorganism was fixed to natural environment at the harmless oligomer for microorganism immobilization support and its oligomer polymerization water gel list can be obtained.

[0069] Thereby, matter, such as not only ammoniacal nitrogen but organic chlorine-based matter, an environmental hormone related substance, dioxin, etc., can be disassembled efficiently biologically.

[Translation done.]

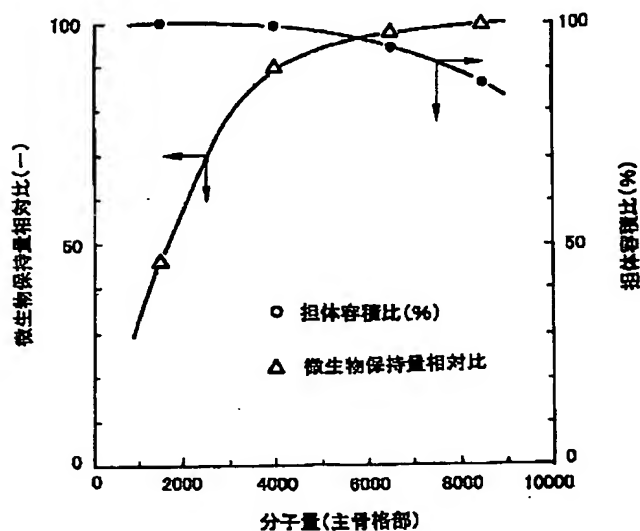
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

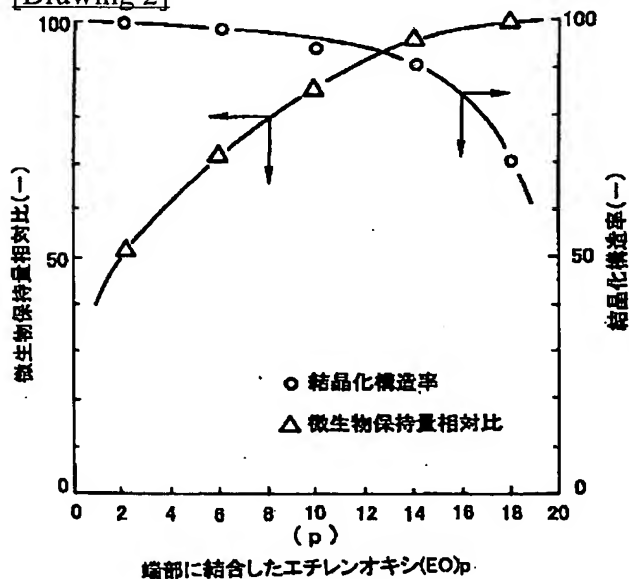
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

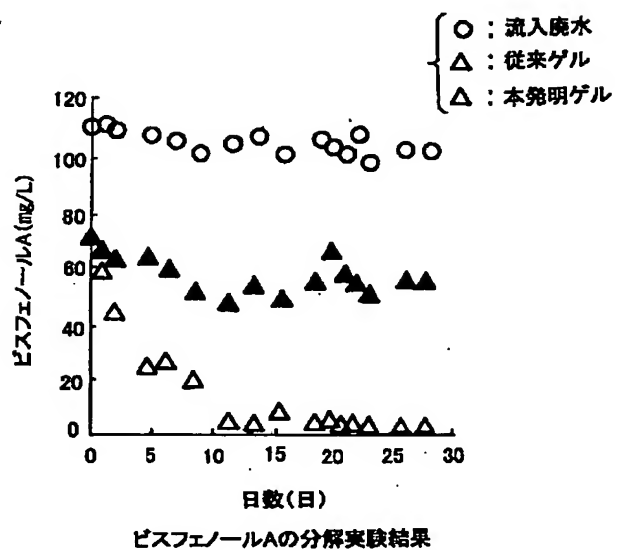
[Drawing 1]



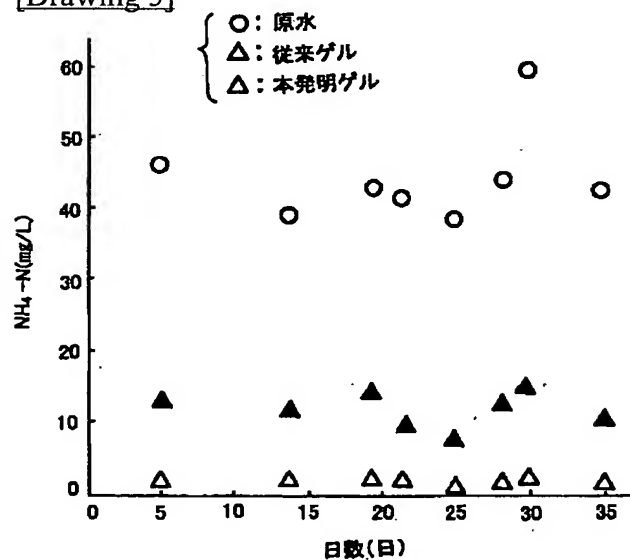
[Drawing 2]



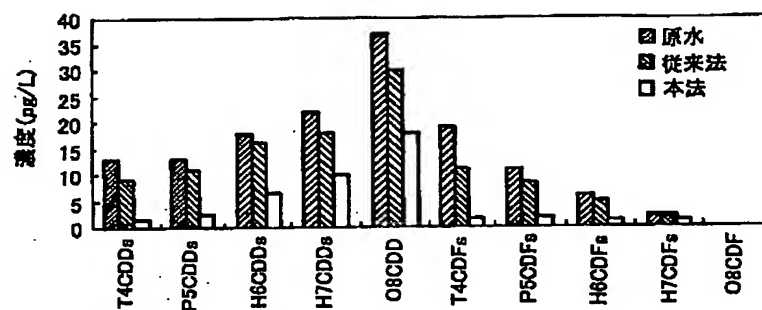
[Drawing 3]



[Drawing 5]



[Drawing 4]



T4CDD : tetrachlorodibenzo-p-dioxin
 P5CDD : pentachlorodibenzo-p-dioxin
 H6CDD : hexachlorodibenzo-p-dioxin
 H7CDD : heptachlorodibenzo-p-dioxin
 O8CDD : octachlorodibenzo-p-dioxin

T4CDF : tetrachlorodibenzofuran
 T5CDF : pentachlorodibenzofuran
 H6CDF : hexachlorodibenzofuran
 H7CDF : hexachlorodibenzofuran
 O8CDF : octachlorodibenzofuran

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law
 [Section partition] The 1st partition of the 1st section
 [Publication date] August 12, Heisei 15 (2003. 8.12)

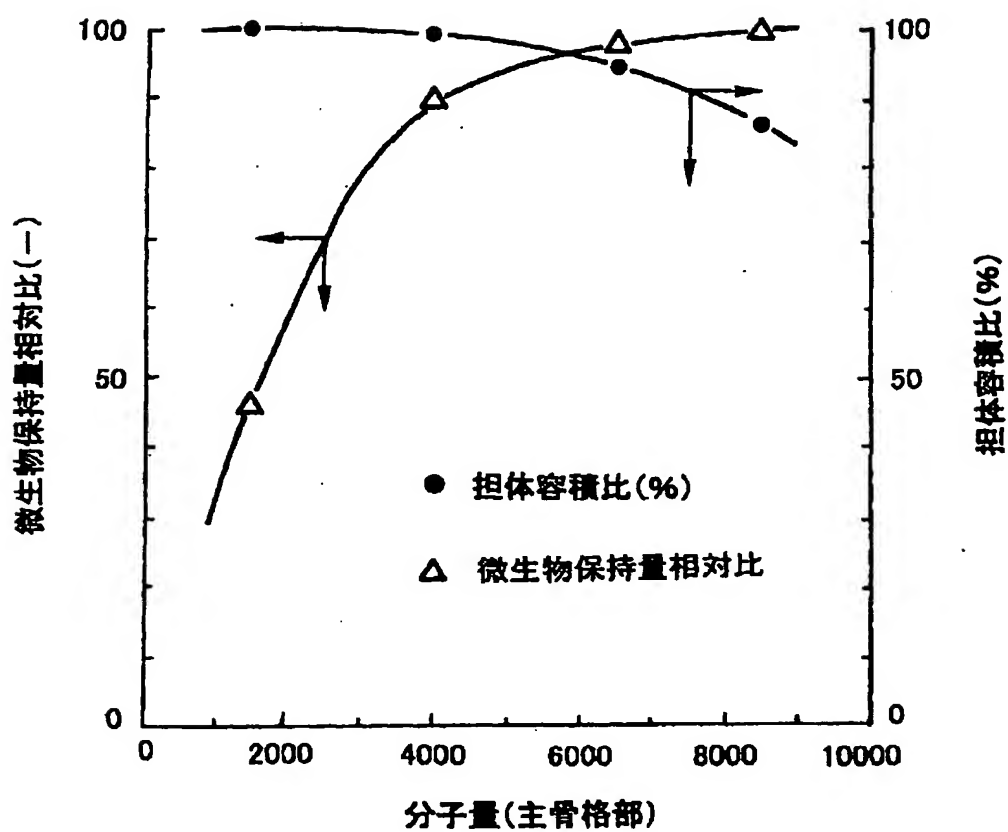
[Publication No.] JP,2001-346575,A (P2001-346575A)
 [Date of Publication] December 18, Heisei 13 (2001. 12.18)
 [Annual volume number] Open patent official report 13-3466
 [Application number] Application for patent 2000-172171 (P2000-172171)
 [The 7th edition of International Patent Classification]

C12N 11/04
 C02F 3/00
 C08F 299/02
 C08G 18/67
 65/333
 // C12N 1/20
 (C12N 1/20
 C12R 1:38)

[FI]

C12N 11/04
 C02F 3/00 G
 C08F 299/02
 C08G 18/67
 65/333
 C12N 1/20 F

[Procedure revision]
 [Filing Date] May 1, Heisei 15 (2003. 5.1)
 [Procedure amendment 1]
 [Document to be Amended] DRAWINGS
 [Item(s) to be Amended] drawing 1
 [Method of Amendment] Modification
 [Proposed Amendment]
 [Drawing 1]



[Procedure amendment 2]

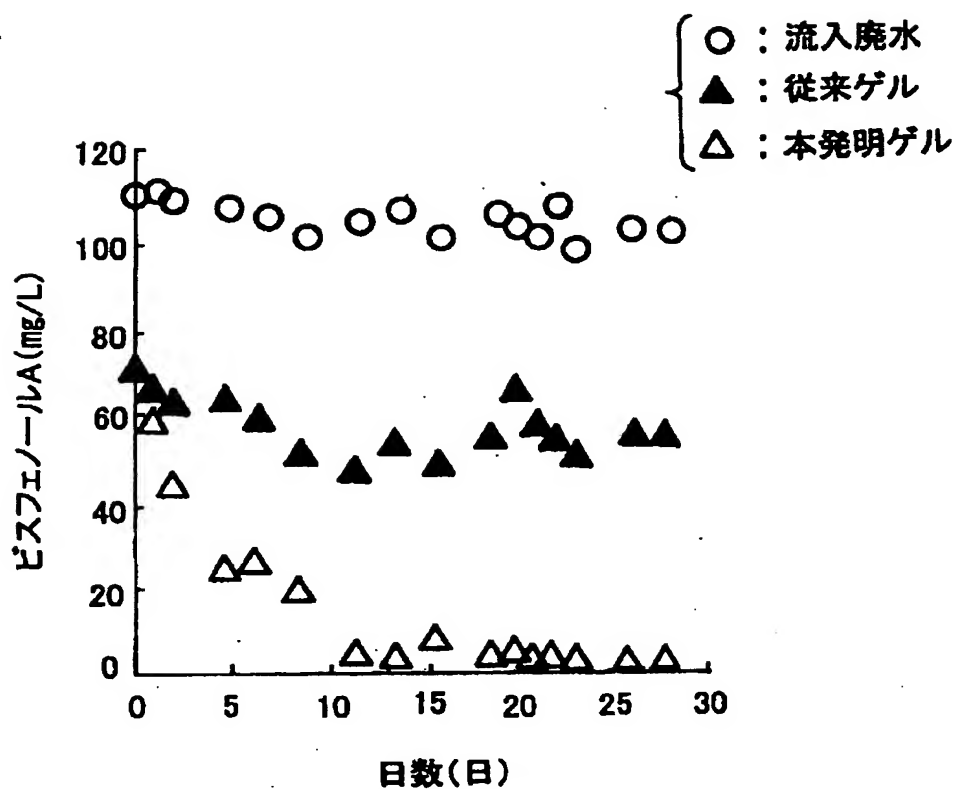
[Document to be Amended] DRAWINGS

[Item(s) to be Amended] drawing 3

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Drawing 3]



ビスフェノールAの分解実験結果

[Procedure amendment 3]

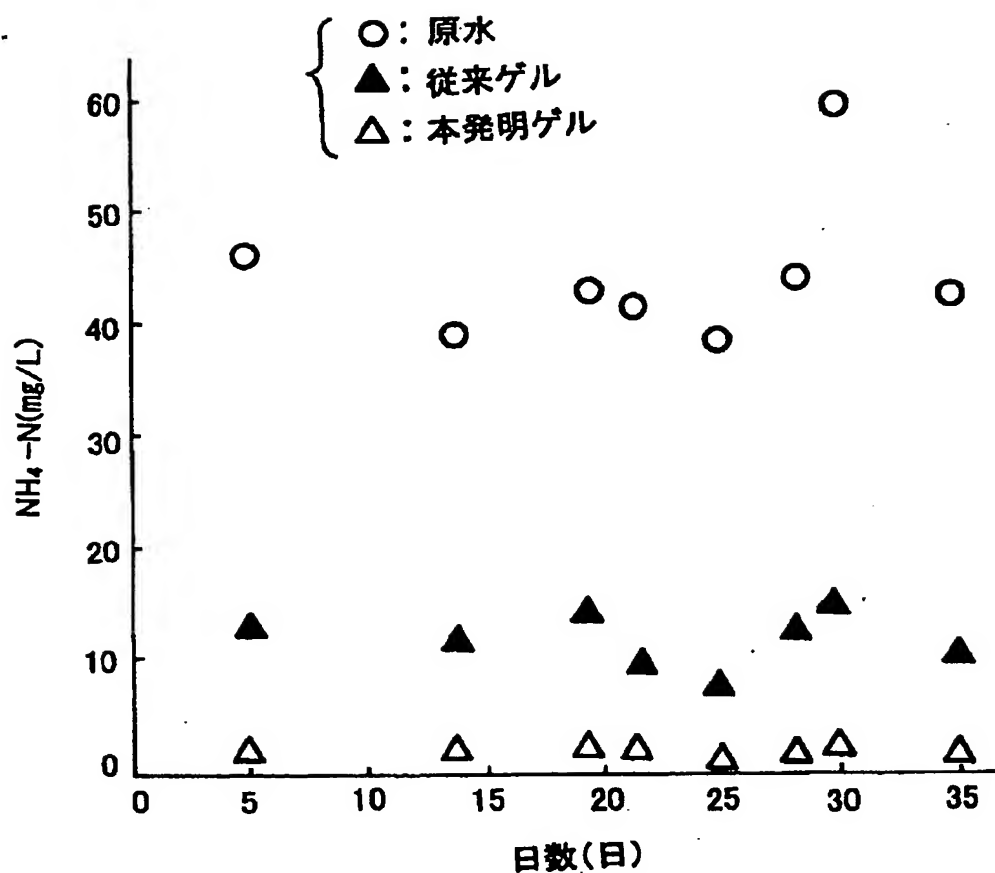
[Document to be Amended] DRAWINGS

[Item(s) to be Amended] drawing 5

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-346575

(P2001-346575A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|---------------------------|------|----------------|-------------|
| C 1 2 N 11/04 | | C 1 2 N 11/04 | 4 B 0 3 3 |
| C 0 2 F 3/00 | | C 0 2 F 3/00 | G 4 B 0 6 5 |
| C 0 8 F 299/02 | | C 0 8 F 299/02 | 4 J 0 0 5 |
| C 0 8 G 18/67 | | C 0 8 G 18/67 | 4 J 0 2 7 |
| 65/333 | | 65/333 | 4 J 0 3 4 |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-172171(P2000-172171)

(22) 出願日 平成12年6月8日(2000. 6. 8)

(71) 出願人 000005452

日立プラント建設株式会社

東京都千代田区内神田1丁目1番14号

(71) 出願人 000190895

新中村化学工業株式会社

和歌山県和歌山市有本687番地

(72) 発明者 角野 立夫

東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日

立プラント建設株式会社内

(74) 代理人 100083116

弁理士 松浦 憲三

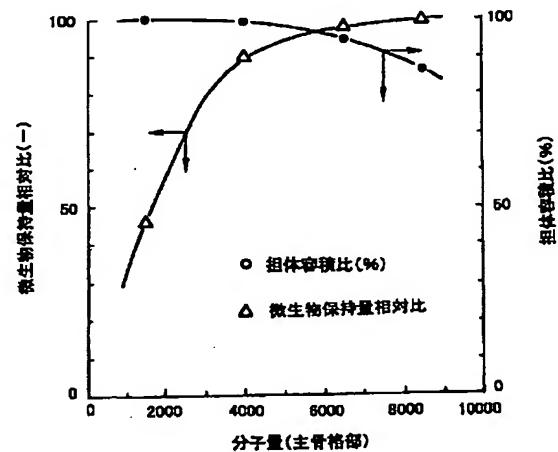
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微生物固定化担体用のオリゴマー及びそのオリゴマー重合含水ゲル並びに微生物が固定化されたオリゴマー重合含水ゲル

(57) 【要約】

【課題】微生物の保持量を顕著に増大させることができ、しかも微生物によって変質又は分解されず、機械的強度が高く、自然環境に対して無害な微生物固定化担体用のオリゴマーを提供する。

【解決手段】ポリアルキレングリコールの主骨格部と、主骨格部の両端に位置する重合性二重結合基との間に、ウレタン結合とエチレンオキシ、又はウレタン結合とエチレンオキシとプロピレンオキシから成る副骨格部、を備えて主鎖を長くし、ウレタン結合によるネットワーク化により、柔軟性に加えて強度及び耐摩耗性を増加する一方、ウレタン部の疎水性を緩和するためにエチレンオキシを結合させて微生物との馴染みを良くした。

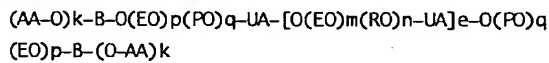


【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレングリコールの主骨格部と、前記主骨格部の両端に位置する重合性二重結合基と、前記主骨格部と前記重合性二重結合基との間に設けられ、ウレタン結合とエチレンオキシ、又はウレタン結合とエチレンオキシとプロピレンオキシから成る副骨格部と、を備えたことを特徴とする微生物固定化担体用のオリゴマー。

【請求項2】 前記ポリアルキレングリコールは、エチレンオキシ (EO) m と炭素数が3又は4のアルキレンオキシ (RO) n であって、 $m = 20 \sim 100$ の整数、 $n = 10 \sim 50$ の整数から成ることを特徴とする請求項1の微生物固定化担体用のオリゴマー。

【請求項3】 次の構造式、



ここで、

AA: アクリロイル基又はメタクリロイル基

k: 1又は2

B: $C_6 \sim C_{10}$ のアルカンポリオールの水酸基を除いた残基

EO: $-CH_2-CH_2-O-$

p: 1～15の整数

PO: $-CH_2-CH(CH_3)-O-$

q: 0～14の整数

UA: $-OCHN-I-NHCO-$ で示す基で、 $-I-$ は有機ジイソシアネートのイソシアネート基を除いた残基

m: 20～100の整数

e: 1～2

n: 10～50の整数

R: $C_6 \sim C_{10}$ のアルキレン基

を備えたことを特徴とする微生物固定化担体用のオリゴマー。

【請求項4】 前記Bが $-CH_2-CH_2-$ であると共に、前記-Iがイソホロン残基であることを特徴とする請求項3の微生物固定化担体用オリゴマー。

【請求項5】 請求項1～4の何れか1のオリゴマーを重合して成ることを特徴とする微生物固定化担体用のオリゴマー重合含水ゲル。

【請求項6】 請求項1～4の何れか1のオリゴマーを、微生物の存在下で重合して成ることを特徴とする微生物が固定化されたオリゴマー重合含水ゲル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微生物固定化担体用のオリゴマー及び微生物固定化担体用のオリゴマー重合含水ゲル並びに微生物が固定化されたオリゴマー重合含水ゲルに係り、特に廃水中の無機及び／又は有機の化合物を生物学的に処理する微生物を包括固定するための固定化担体用のオリゴマー及びそれを重合したオリゴマ

ー重合含水ゲル並びに微生物が固定化されたオリゴマー重合含水ゲルに関する。

【0002】

【従来の技術】 廃水や下水の生物学的処理は、化学的、物理的処理に比べて比較的低コストであることから広く採用されている。しかし、微生物によっては、増殖速度が遅いものや、被毒し易いもの、又はその環境中に増殖し難いものがあり、必ずしも効率的な処理方法とはいえない。そこで、微生物が繁殖しやすい環境を積極的に形成するために、微生物を表面に担持する担体を廃水中に添加したり、特定の微生物を予め内部に包括固定した担体を廃水中に投入する処理法がすでに実用化されている。

微生物を担持するゲル材料としては、自然環境に対して無害であること、微生物によって変質又は分解されないこと、機械的強度が高いこと、微生物を多量に保持できることなどが要求される。これまでに実用化されているゲル材料としては、特願昭60-44131号公報に記載のポリエチレングリコール系又はポリビニルアルコール系のオリゴマーがあり、オリゴマーを重合して微生物固定化担体用の含水ゲルを製造する。そして、代表的なオリゴマー構造は、ポリエチレングリコールの主骨格部とその両端部に重合性二重結合基を備えたものである。従来のオリゴマーを重合した微生物固定化担体用の含水ゲルは、アンモニア性窒素処理用の硝化菌の固定化物として優れており、広く利用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、昨今、環境汚染物質の種類が多様化し、有機塩素系物質、環境ホルモン関連物質、ダイオキシンなどの物質を生物学的に分解することが必要になってきた。これらの物質は特定の微生物によって分解されるが、これらの微生物は分解速度が遅かったり、あるいは増殖速度が遅かったりするため、分解効率を上げるためには、微生物を高濃度に保持することが必要である。そして、微生物を高濃度に保持する技術としては、微生物を含水ゲル中に包括固定化する包括固定化技術がある。

【0004】 しかしながら、環境ホルモン関連物質等の物質を分解する微生物の場合には、従来の保持可能な微生物濃度よりさらに菌体を高濃度に固定化できる含水ゲルでなければ対応が難しいという問題がある。

【0005】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、微生物の保持量を顕著に増大させることができ、しかも微生物によって変質又は分解されず、機械的強度が高く、自然環境に対して無害な微生物固定化担体用のオリゴマー及びそのオリゴマー重合含水ゲル並びに微生物が固定化されたオリゴマー重合含水ゲルを提供することを目的とする。

【0006】

【発明を解決するための手段】 本発明の請求項1は前記目的を達成するために、ポリアルキレングリコールの主

骨格部と、前記主骨格部の両端に位置する重合性二重結合基と、前記主骨格部と前記重合性二重結合基との間に設けられ、ウレタン結合とエチレンオキシ、又はウレタン結合とエチレンオキシとプロピレンオキシから成る副骨格部と、を備えたことを特徴とする。

【0007】請求項1の発明によれば、ポリアルキレングリコールの主骨格部と、主骨格部の両端に位置する重合性二重結合基との間に、ウレタン結合とエチレンオキシ、又はウレタン結合とエチレンオキシとプロピレンオキシから成る副骨格部、を備えるようにして主鎖を長くした。また、ウレタン結合の導入により、ウレタン二重結合部同士が結晶化構造を形成（ネットワーク化）して含水ゲルを柔軟にするのに加え、強度及び耐摩耗性を著しく増加させた。これにより、主骨格部を長くして微生物の保持量を大きくしても、含水ゲルの強度が低下することがない。尚、ウレタン部の疎水性が微生物の包括固定化を阻害するので、エチレンオキドで疎水性を緩和するようにした。

【0008】また、請求項2の発明は、請求項1のポリアルキレングリコールとして、エチレンオキシの直鎖の間に疎水性のアルキレンオキシを一定の比率で組み込むようにした。これにより、微生物との親和性に優れたエチレンオキシを長くして微生物の保持量を大きくしても、微生物による含水ゲルの劣化を、アルキレンオキシを組み込むことで防止することができる。

【0009】また、請求項3の発明は、次の構造式、

$$(AA-O)k-B-O(EO)p(PO)q-UA-[O(EO)m(RO)n-UA]e-O(FO)q$$

$$(EO)p-B-(O-AA)k$$
ここで、

AA: アクリロイル基又はメタクリロイル基

k: 1又は2

B: $C_6 \sim C_{10}$ のアルカンポリオールの水酸基を除いた残基

EO: $-CH_2-CH_2-O-$

p: 1～15の整数

FO: $-CH_2-CH(CH_3)-O-$

q: 0～14の整数

UA: $-OCHN-I-NHCO-$ で示す基で、 $-I-$ は有機ジイソシアネートのイソシアネート基を除いた残基

m: 20～100の整数

e: 1～2

n: 10～50の整数

R: $C_6 \sim C_{10}$ のアルキレン基

を備えたことを特徴とする。

【0010】本発明の請求項3は、請求項1と2の条件を満足するオリゴマー構造の化学構造式の1例を具体的に示したものである。

【0011】請求項4は、請求項3において、Bを $-CH_2-CH_2-$ とし、 $-I-$ をイソホロン残基で構成したものである。

【0012】請求項5は、前記の各オリゴマーを重合さ

せた含水ゲルであり、その表面に微生物を付着・繁殖させるタイプのゲルである。

【0013】請求項6は、オリゴマーと微生物とを混合させた後に重合させたもので、微生物を包括固定したタイプの含水ゲルである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、添付図面により本発明の微生物固定化担体用のオリゴマー及び微生物固定化担体用のオリゴマー重合含水ゲル並びに微生物が固定化されたオリゴマー重合含水ゲルの好ましい実施の形態を詳説する。

【0015】本発明では、環境ホルモン関連物質等の物質を分解する微生物の場合には、従来の保持可能な微生物濃度よりさらに菌体を高濃度に固定化できる含水ゲルでなければ対応が難しいという問題を解決するために、微生物を固定化する含水ゲルの内部空間を大きくし、微生物のコロニーを大きくさせることにより、微生物の保持量を増大させることを検討した。この検討において、単に含水ゲルの内部空間を大きくして微生物を多量に保持できるだけでなく、微生物を担持する含水ゲルとして必要な、自然環境に対して無害であること、微生物によって変質又は分解されないこと、機械的強度が高いことをも満足できるように、原料であるオリゴマーの分子構造について以下の改良を行った。

(1) オリゴマーの主骨格部の改良

従来のオリゴマーの主骨格部を構成するポリアルキレングリコールは、エチレンオキシ($-CH_2CH_2-O-$)を主鎖とし、分子量が800～1200程度であったが、これを数倍の分子量の大きさになるように主鎖を延長して内部空間の大きな含水ゲルが形成できるようにした。この場合、微生物との親和性に優れたエチレンオキシの主鎖の長さを大きくしていくと、微生物によって含水ゲルが劣化し易くなる。この解決策として、本発明者は、エチレンオキシの劣化を防止するために疎水性のアルキレンオキシを一定の比率で組み込むと主鎖の長さを長くしても、微生物による含水ゲルの劣化を防止でき、主鎖を強くすることができることを見いだした。即ち、主骨格部を構成するポリアルキレングリコールをエチレンオキシのみで構成するよりも、エチレンオキシと炭素数が3（プロピレンオキシ）又は4（ブチレンオキシ、テトラヒドロフラン）の疎水性のアルキレンオキシとのブロック共重合又はランダム共重合から構成することが好ましい。

(2) オリゴマー末端部の改良

主骨格部と重合性二重結合基との間に、ウレタン結合とエチレンオキシ($-CH_2CH_2-O-$)p、又はウレタン結合とエチレンオキシとプロピレンオキシ($-CH_2-CH(CH_3)-O-$)から成る副骨格部を入れることにより、オリゴマー末端の改良を行った。即ち、主骨格部と重合性二重結合基との間にウレタン結合を入れることにより、重合反応による含水ゲルの成形後に、ウレタン二重結合部同士が結晶

化構造を形成(ネットワーク化)し、含水ゲルの柔軟性に加え、強度及び耐摩耗性を著しく増加させることができる。しかし、主骨格部と重合性二重結合基との間に、単にウレタン結合を入れただけではウレタン部の疎水性が強く働き、微生物を付着、或いは固定化しようとしてもオリゴマーと微生物とが分離し、付着或いは包括固定化できないという問題がある。そこで、本発明者は、ウレタン結合と重合性二重結合基との間に、親水性のエチレンオキシを単独で又はエチレンオキシとプロピレンオキシとを適量の割合で入れることによってこの問題を解決した。この場合、プロピレンオキシの配合比はエチレンオキシの配合比よりも小さくすることが必要である。これにより、主骨格部と重合性二重結合基との間にウレタン結合があっても微生物との親和性を増すことができ、柔軟性に加え、強度及び耐摩耗性を維持しながら微生物保持量の大きな含水ゲルを得ることができる。

【0016】ここで、ウレタン結合を形成するウレタン架橋剤としては、トリレンジイソシアネート(Tolylene diisocyanate)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4'-Diphenylmethane diisocyanate)、ナフチレンジイソシアネート(Naphthylene diisocyanate)、水添加4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(Hydrogenated 4,4'-diphenylmethane diisocyanate)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(Trimethyl hexamethylene diisocyanate)、ヘキサメチレンジイソシアネ



ここで、

AA: アクリロイル基又はメタクリロイル基

k: 1又は2

B: $C_4 \sim C_6$ のアルカンポリオールの水酸基を除いた残基

EO: $-CH_2-CH_2-O-$

p: 1~15の整数

PO: $-CH_2-CH(CH_3)-O-$

q: 0~14の整数

UA: $-OCHN-I-NHCO-$ で示す基で、 $-I-$ は有機ジイソシアネートのイソシアネート基を除いた残基

m: 20~100の整数

e: 1~2

n: 10~50の整数

R: $C_6 \sim C_8$ のアルキレン基

を備えて構成される。

【0019】式(1)において、Bが $-CH_2-CH_2-$ であると共に、 $-I-$ がイソホロン残基であることが好ましい。

【0020】そして、上記構造から成るオリゴマーに、重合促進剤、重合開始剤、重合抑制剤等を添加してラジカル反応により重合することにより、微生物を付着或いは包括固定化するためのオリゴマー重合含水ゲル(以下「担体」という)が形成される。この担体の形成において、濃度5~70%のオリゴマーの水溶液に、包括固定化するための微生物や活性汚泥を懸濁し、これに重合促

*ート(Hexamethylene diisocyanate)、メタキシリレンジイソシアネート(m-Xylylene diisocyanate)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(Tetramethyl xylylene diisocyanate)、イソホロンジイソシアネート(Isophoronediiisocyanate)、ノルボルナンジイソシアネート(Norbornane diisocyanate)等の有機ジイソシアネートがあり、これらを単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0017】このように、本発明の微生物固定化担体用のオリゴマーは、上記したように、オリゴマーの主骨格部と末端部の改良によって成されたものであり、ポリアルキレングリコールの主骨格部と、主骨格部の両端に位置する重合性二重結合基と、主骨格部と重合性二重結合基との間に設けられ、ウレタン結合とエチレンオキシ、又はウレタン結合とエチレンオキシとプロピレンオキシから成る副骨格部と、から構成される。この場合、ポリアルキレングリコールは、エチレンオキシ(EO)mと炭素数が3又は4のアルキレンオキシ(RO)nであって、 $m=20 \sim 100$ の整数、 $n=10 \sim 50$ の整数で成ることが好ましい。また、重合性二重結合基は、アクリレート又はメタクリレートであることが好ましい。

【0018】また、上記オリゴマーの主骨格部と末端部の改良した具体的な構造式の一例としては、式(1)に示すように、

進剤、重合開始剤、重合抑制剤等を添加してラジカル反応により重合することにより、微生物が包括固定化されたオリゴマー重合含水ゲル(以下、「微生物固定化担体」という)を得ることができる。尚、オリゴマーを重合する方法については、公知の方法を用いることができる。

【0021】このように、微生物を包括固定化するための原料であるオリゴマーの主骨格部と末端部の改良により、馴養後の微生物濃度が高く、微生物によって変質又は分解されず、強度及び耐摩耗性に優れ、更には自然環境に対して無害な微生物固定化担体を得ることができる。しかも、このオリゴマー構造は、アンモニア、トリクレン、ダイオキシン、これらの酸化物や代謝によって発生したガスや酸素等の透過性に優れ、廃水処理用の微生物固定化担体のゲル材料として好適である。

【0022】また、微生物の包括固定化では、オリゴマーに含まれる重合抑制剤、重合停止剤、重合禁止剤の濃度を300mg/L以下、好ましくは50~200mg/Lの範囲のゲル材料を用い、微生物や活性汚泥を包括固定化すると、強度・活性が共に良好な微生物固定化担体を得ることができる。

【0023】オリゴマーに含まれる重合停止剤、重合禁止剤、重合抑制剤の種類としては下記のものが該当し、これらは1種類又は2種類以上組み合わせて使用するこ

とができる。

【0024】ハイドロキノン(Hydroquinone)、ハイドロキノンモノメチルエーテル(Hydroquinone Monomethyl ether)、ベンゾキノン(p-Benzoquinone)、メチルベンゾキノン(Methyl-p-benzoquinone)、メチルハイドロキノン(Methyl-hydroquinone)、ターシャリブチルハイドロキノン(tert-Butyl-hydroquinone)等のキノン系重合抑制剤、フェノチアジン(Phenothiazine)、ナフチルフェニレンジアミン(N,N'-Di-2-naphthyl-p-phenylenediamine)等のアミン化合物、ブチルヒドロキシトルエン(2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol)、メチレンビスメチルtertブチルフェノール 2,2'-Methylenebis(4-methyl-6-tert-butyl phenol)等のフェノール系化合物、トリフェニルホスファイト(Triphenyl phosphite)、トリスノニルフェニルフォスファイト(Trisnonylphenyl phosphite)等のリン系化合物がある。

【0025】図1は、本発明の(AA-O)k-B-O(EO)p(PO)q-UA-[O(EO)m(RO)n-AA]e-O(PO)q(EO)p-B-(O-AA)kの構造式を有するオリゴマーを使って、主骨格部(-(EO)m(RO)n)*

*-)の分子量と硝化菌を包括固定化したときの微生物保持量相対比との関係、及び主骨格部[-(EO)m(RO)n-]の分子量と担体の劣化を表す担体容積比との関係を示したものである。

【0026】図2は、副骨格部を、ウレタン結合とエチレンオキシ(EO)pとで構成した場合に、エチレンオキシ(EO)pのpの数と微生物保持量相対比との関係、及びpの数と結晶化構造率との関係を示したものである。ここで、結晶化構造率とは、担体の物性的な安定性を表すもので、結晶化構造率が低いと担体が磨耗し易くなる等問題がある。

【0027】そして、微生物保持量相対比〔A〕、担体容積比〔B〕、結晶化構造率〔C〕は以下の式で表される。尚、図1と図2では、微生物保持量相対比の分母となる基準が異なり、図1では、横軸の分子量(主骨格部)8400の材料で固定化した担体での菌数を100として相対比較したものである。また、図2では、横軸のp=18の材料で固定化した担体での菌数を100として相対比較したものである。

$$\text{図1のA} = \frac{\text{各分子量で固定化した担体での微生物量}}{\text{分子量8400で固定化した担体での微生物量}} \times 100$$

$$\text{図2のA} = \frac{p=2 \sim 18 \text{の各材料で固定化した担体の微生物量}}{p=18 \text{の材料で固定化した担体での微生物量}} \times 100$$

$$B(\%) = (3 \text{ヶ月使用後の担体体積} / \text{初期担体体積}) \times 100$$

$$C = (\text{担体のべたつき始めの含水率} / \text{初期担体の含水率}) \times 100$$

図1から分かるように、主骨格部(-(EO)m(RO)n-)を構成するポリアルキレングリコールの分子量を大きくしていくと、分子量が4000程度までは微生物保持量相対比が急激に増大し、その後、緩いカーブを描きながら上昇する。また、図2から分かるように、端部に結合したエチレンオキシ(-(EO)p-)のpの数を増やした場合も微生物保持量相対比が増大する。これにより、担体に保持する微生物の保持量を増大させることができる。

【0028】しかしながら、分子量が大きくなると担体容積比が低下してくることから分かるように、担体が劣化し易くなったり(図1参照)、pの数を増やすと、結晶化構造率が低下してくることから分かるように担体が磨耗し易くなる(図2参照)。

【0029】このことから、主骨格部のポリアルキレングリコールの分子量は1500~7000程度が好まし

い。また、副骨格部を、ウレタン結合とエチレンオキシ(EO)pとで構成した場合には、エチレンオキシ(-(EO)p-)のPの数は2~15の範囲が好ましい。更には、副骨格部を、ウレタン結合とエチレンオキシとプロピレンオキシとで構成した場合、即ち、エチレンオキシ(-(EO)p-)に適量のプロピレンオキシ(-(PO)q-)を混在させた場合には、結晶化構造率の低下を抑制するので、Pの数を更に増加させることが可能である。但し、この場合には、プロピレンオキシの配合比はエチレンオキシ量より少なくすることが必要である。

【0030】図1及び図2では、微生物を入れて固定化した場合で評価したものであるが、微生物を入れない担体を作製して、担体容積比、結晶化構造率を測定した場合にも図1及び図2と同様の傾向が得られた。

【0031】このことは、主骨格部のポリアルキレング

リコールの分子量1500~7000、エチレンオキシンのpの数が2~15の担体は、担体容積比、結晶化構造率が高く、担体の劣化が少なく、磨耗にくい担体であると言える。従って、本発明の担体は、微生物を入れた包括固定化用担体に限らず、微生物を表面に付着させる付着用担体としても有効である。

【0032】

【実施例】（実施例1）ビスフェノールA分解細菌(*Sphingomonas* sp. 細菌濃度が 5×10^8 cells/mL)を、本発明の担体で包括固定化した微生物固定化担体を使用して、環境ホルモン関連物質であるビスフェノールAを処理したときの実施例を示す。

【0033】実施例1で使用したオリゴマーのモデル構造及び製造方法は、次の通りである。

【0034】モデル構造式：AA-O(EO)p-UA-O(EO)m(RO)n-UA-O(EO)p-O-AA

ここで、 $p \approx 8$, $m \approx 54$, $n \approx 11$, AA:メタクリロイル、EO:エチレンオキシシ、PO:プロピレンオキシシ、UA:-OCH₂N-I-NHCO-(I:イソホロンジイソシアネートのイソシアネート基を除いた残基)である。

【0035】このオリゴマーの製造方法は、攪拌機、温度計、空気冷却管を備えた5Lのフラスコに、プロピレンオキシシとエチレンオキシシとから成るポリエーテルポリオール〔商品名：アデカブルロニック25R-2（旭電化工業（株））3100g（1モル）、イソホロンジイソシアネート444g（2モル）を取り攪拌し、その状態で更にジ-n-ブチルスズジラウレート1.3gを添加した。この際、反応熱がでるが、反応温度を80~9*

*0°Cに保ち3時間合成反応を行った。その後、70°Cまで攪拌しながら冷却し、その状態でハイドロキノンモノメチルエーテル(MEHQ)0.44g(100ppm)を添加後、ポリアルキレングリコールモノメタクリレート〔商品名：プレナーPE-350（日本油脂（株））868g（2モル）を30分かけて攪拌しながら添加した。この際、反応熱がでるが、反応温度を80~90°Cに保ち4時間反応させた。反応系内の内容物をサンプリングし、赤外線分析計(IR)にてイソシアネート基の波長(2270cm⁻¹)が全く見られなかったので反応終了とした。合成物は、淡黄色の液体であった。

【0036】そして、上記構造から成る濃度10%のオリゴマー水溶液に、包括固定化するためのビスフェノールA分解細菌を懸濁し、これに重合促進剤、重合開始剤、重合抑制剤等を添加してラジカル反応により重合することにより、ビスフェノールA分解細菌が包括固定化された微生物固定化担体を得た。

【0037】一方、比較例1としての従来のオリゴマー構造は、AA-O(EO)m-AAでm=16のものを使用し、ビスフェノールA分解細菌の包括固定化方法は実施例1と同様である。

【0038】そして、実施例1及び比較例1について培養液中で1ヶ月間培養した後の細菌数と圧縮強度（機械的強度）を表1に示す。

【0039】

【表1】

| | 担体保持の細菌数 | 圧縮強度 |
|------|-----------------------------|------|
| 実施例1 | 8×10^{10} cells/mL | 4.0 |
| 比較例1 | 4×10^8 cells/mL | 3.2 |

【0040】表1から分かるように、本発明のオリゴマーを重合してビスフェノールA分解細菌を包括固定化した実施例1の微生物固定化担体は、従来のオリゴマー重合してビスフェノールA分解細菌を包括固定化した比較例1の微生物固定化担体に比べて、細菌の保持量が多

く、圧縮強度も高くなった。また、比較例1の微生物固定化担体は、8か月間の長期運転により担体の変形や加水分解等が発生し、圧縮強度の減少も観られたが、実施例1の微生物固定化担体は、担体の変形や加水分解もなく、圧縮強度の減少もなかった。

【0041】図3は、実施例1の微生物固定化担体と比較例1の微生物固定化担体とで、ビスフェノールAを含む廃水を処理した処理結果である。この処理条件としては、反応容器への微生物固定化担体の充填率を10

%とし、滞留時間を18時間とした。

【0042】図3にプロットした○は、流入廃水におけるビスフェノールA濃度の経時変化を示したもので、濃度が100~110mg/Lで推移した。また、△は実施例1の微生物固定化担体を使用した場合の処理水のビスフェノールA濃度であり、▲は比較例1の微生物固定化担体を使用した場合の処理水のビスフェノールA濃度である。

【0043】図3から分かるように、比較例1では、処理水のビスフェノールA濃度が50~70mg/Lの範囲で推移し、ビスフェノールAの除去率としては約50%と悪かった。

【0044】これに対し、実施例1では、処理が安定するまでに10日間程度を要したものの、その後は処理水

のビスフェノールA濃度は5mg/L以下の低レベルで安定した。ビスフェノールAの除去率としては90%以上と良好であった。

【実施例2】ダイオキシン分解細菌(*Pseudomonas* sp.細菌濃度が 5×10^6 cells/mL)を、本発明の担体で包括固定化した微生物固定化担体を使用して、各種のダイオキシンを処理したときの実施例を示す。

【0045】実施例2で使用したオリゴマーのモデル構造は、次の通りである。

【0046】モデル構造式: AA-O(EO)_p-UA-O(EO)_m(RO)_n-UA-O(EO)_p-O-AA

ここで、 $p \approx 6$, $m \approx 61$, $n \approx 26$, AA:メタクリロイル、EO:エチレンオキシ、PO:プロピレンオキシ、UA:-OCHN-I-NHCOで示す基で、Iはトリレンジイソシアネートのイソシアネート基を除いた残基である。

【0047】そして、上記構造から成る濃度10%のオ*

*リゴマー水溶液に、包括固定化するためのダイオキシン分解細菌を懸濁し、これに重合促進剤、重合開始剤、重合抑制剤等を添加してラジカル反応により重合することにより、ダイオキシン分解細菌が包括固定化された微生物固定化担体を得た。

【0048】尚、オリゴマーの製造方法は、基本的に実施例1と同様である。

【0049】一方、比較例2としての従来のオリゴマー構造は、AA-O(EO)_m-AAで $m=16$ のものを使用し、ダイオキシン分解細菌の包括固定化方法は実施例2と同様である。

【0050】そして、実施例2及び比較例2について培養液中で1ヶ月間培養した後の細菌数と圧縮強度を表2に示す。

【0051】

【表2】

| | 担体保持の細菌数 | 圧縮強度 |
|------|-----------------------------|------|
| 実施例2 | 9×10^{10} cells/mL | 4.5 |
| 比較例2 | 2×10^4 cells/mL | 3.5 |

【0052】表2から分かるように、本発明のオリゴマーを重合してダイオキシン分解細菌を包括固定化した実施例2の微生物固定化担体は、従来のオリゴマー重合してダイオキシン分解細菌を包括固定化した比較例2の微生物固定化担体に比べて、細菌の保持量が多く、圧縮強度も高くなった。また、比較例2の微生物固定化担体は、8か月間の長期運転により担体の変形や加水分解等が発生し、圧縮強度の減少も観られたが、実施例2の微生物固定化担体は、担体の変形や加水分解もなく、圧縮強度の減少もなかった。

【0053】図4は、実施例2の微生物固定化担体と比較例2の微生物固定化担体とで、各種のダイオキシンを含有する廃水を処理した処理結果である。この処理条件としては、反応容器への微生物固定化担体の充填率を10%とし、滞留時間を24時間とした。また、ダイオキシンの種類としては、図4に示した10種類のダイオキシンについて行った。

【0054】図4では、流入廃水のダイオキシン濃度、比較例2の微生物固定化担体を使用した場合の処理水のダイオキシン濃度、実施例2の微生物固定化担体を使用した場合の処理水のダイオキシン濃度の3本の棒グラフを1組として示した。

【0055】図4から分かるように、比較例2の場合には、処理水のダイオキシン濃度が流入廃水のダイオキシン濃度に比べて10~30%程度しか除去されておらず、ダイオキシンの除去性能が悪かった。

【0056】これに対し、実施例2の処理水のダイオキシン濃度は、除去されにくいダイオキシンの場合でも、流入廃水のダイオキシン濃度の約1/2まで低下し、除去され易いダイオキシンの場合には、1/10以下まで除去することができた。

30 (実施例3) 下水処理場で採取した活性汚泥(MLS S:20000mg/L)を、本発明の担体で包括固定化した微生物固定化担体を使用して、アンモニア窒素を含有する廃水を処理したときの実施例を示す。

【0057】実施例3で使用したオリゴマーのモデル構造は、次の通りである。

【0058】モデル構造式:

(AA-O)k-B-O(EO)_p(PO)_q-UA-[O(EO)_m(RO)_n-UA]e-O(PO)_q(EO)_p-B-(O-AA)k

40 ここで、 $k \approx 1$, $-B-:-CH_2-CH_2-$, $p \approx 4$, $q \approx 2$, $m \approx 70$, $n \approx 30$, $e \approx 1.2$, AA:メタクリロイル、EO:エチレンオキシ、PO:プロピレンオキシ、UA:-OCHN-I-NHCOで示す基で、Iはトリレンジイソシアネートのイソシアネート基を除いた残基である。

【0059】そして、上記構造から成る濃度10%のオリゴマー水溶液に、包括固定化するための活性汚泥を懸濁し、これに重合促進剤、重合開始剤を添加してラジカル反応により重合することにより、硝化菌が包括固定化された微生物固定化担体を得た。

50 【0060】尚、オリゴマーの製造方法は、基本的に実施例1及び2と同様である。

【0061】一方、比較例3としての従来のオリゴマー構造は、AA-O(EO)_m-AAでm=14のものを使用し、活性汚泥の包括固定化方法は実施例3と同様である。

【0062】そして、実施例3及び比較例3について培*

* 養液中で1ヶ月間培養した後の細菌数と圧縮強度を表3に示す。

【0063】

【表3】

| | 担体保持の細菌数 | 圧縮強度 |
|------|-----------------------------|------|
| 実施例3 | 3×10^{10} cells/mL | 5.0 |
| 比較例3 | 2×10^9 cells/mL | 3.8 |

【0064】表3から分かるように、本発明のオリゴマーを重合して活性汚泥を包括固定化した実施例3の微生物固定化担体は、従来のオリゴマーを重合して活性汚泥を包括固定化した比較例3の微生物固定化担体に比べて、細菌の保持量が多く、圧縮強度も高くなった。また、比較例3の微生物固定化担体は、6か月間の長期運転により担体の変形や加水分解等が発生し、圧縮強度の減少も観られたが、実施例3の微生物固定化担体は、担体の変形や加水分解もなく、圧縮強度の減少もなかった。

【0065】図5は、実施例3の微生物固定化担体と比較例3の微生物固定化担体とで、アンモニア性窒素を含有する廃水を処理した処理結果である。この処理条件としては、反応容器への微生物固定化担体の充填率を10%とし、滞留時間を1.2時間とした。また、廃水の水温は13~15°Cであった。

【0066】図5にプロットした○は、流入廃水におけるアンモニア性窒素濃度の経時変化を示したもので、濃度が38~60mg/Lで推移した。また、△は実施例3の微生物固定化担体を使用した場合の処理水のアンモニア性窒素濃度であり、▲は比較例3の微生物固定化担体を使用した場合の処理水のアンモニア性窒素濃度である。

【0067】図5から分かるように、比較例3では、処理水のアンモニア性窒素濃度が10mg/L程度で推移した。これに対し、実施例1では、処理水のアンモニア性窒素濃度が1~2mg/L程度の低レベルで推移し、低温廃水中でも安定した硝化反応を行うことができた。

【0068】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の微生物固

定化担体用のオリゴマー及びそのオリゴマー重合含水ゲル並びに微生物が固定化されたオリゴマー重合含水ゲルによれば、微生物の保持量を顕著に増大させることができ、しかも微生物によって変質又は分解されず、機械的強度が高く、自然環境に対して無害な微生物固定化担体用のオリゴマー及びそのオリゴマー重合含水ゲル並びに微生物が固定化されたオリゴマー重合含水ゲルを得ることができる。

【0069】これにより、アンモニア性窒素のみならず、有機塩素系物質、環境ホルモン関連物質、ダイオキシンなどの物質を生物学的に効率良く分解することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のオリゴマー構造式を有するオリゴマーを使って、主骨格部の分子量と微生物保持量相対比との関係、及び主骨格部の分子量と担体容積比との関係を示した説明図

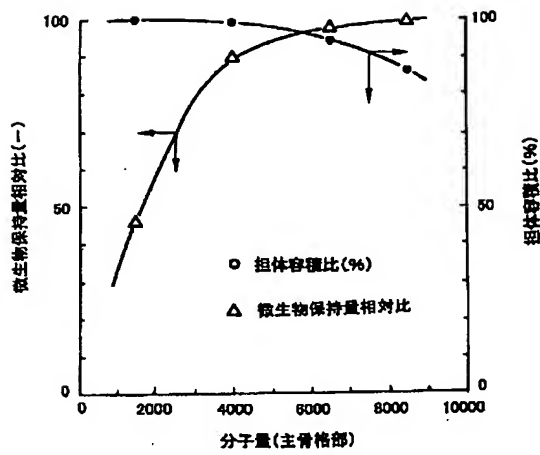
【図2】副骨格部を、ウレタン結合とエチレンオキシドで構成した場合に、エチレンオキシドの数と微生物保持量相対比との関係、及びエチレンオキシドの数と結晶化構造率との関係を示した説明図

【図3】実施例1の微生物固定化担体と比較例1の微生物固定化担体とで、ビスフェノールAを含有する廃水を処理した処理結果を説明する説明図

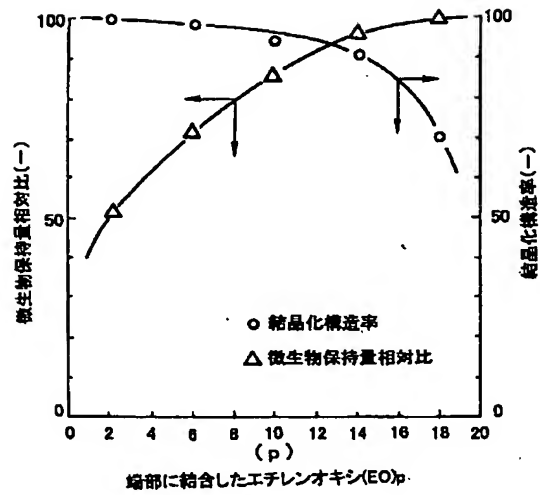
【図4】実施例2の微生物固定化担体と比較例2の微生物固定化担体とで、各種のダイオキシンを含有する廃水を処理した処理結果を説明する説明図

【図5】実施例3の微生物固定化担体と比較例3の微生物固定化担体とで、アンモニア性窒素を含有する廃水を処理した処理結果を説明する説明図

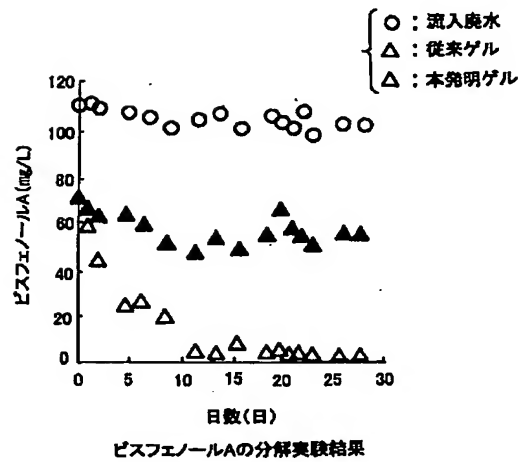
【図1】



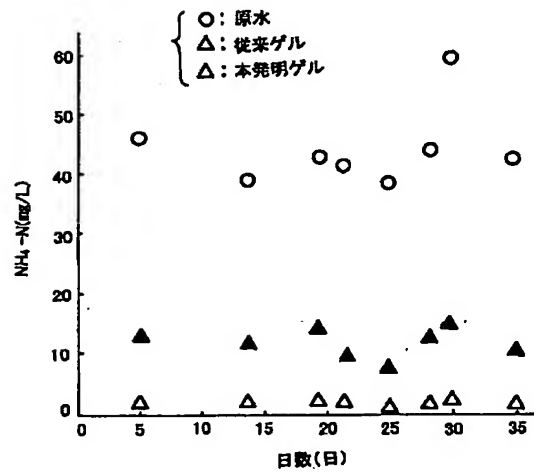
【図2】



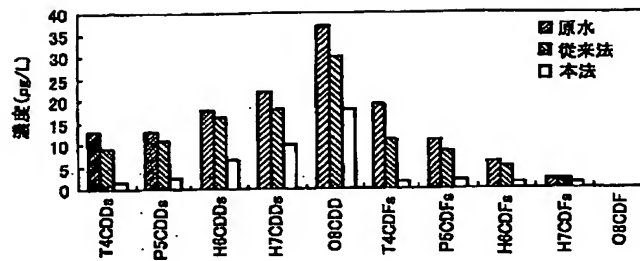
【図3】



【図5】



【図4】



T4CDD : tetrachlorodibenzo-p-dioxin
 P5CDD : pentachlorodibenzo-p-dioxin
 H8CDD : hexachlorodibenzo-p-dioxin
 H7CDD : heptachlorodibenzo-p-dioxin
 O8CDD : octachlorodibenzo-p-dioxin

T4CDF : tetrachlorodibenzofuran
 T5CDF : pentachlorodibenzofuran
 H8CDF : hexachlorodibenzofuran
 H7CDF : heptachlorodibenzofuran
 O8CDF : octachlorodibenzofuran

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | | 識別記号 | F I | ターマード (参考) |
|--------------------------|--|------|---|------------|
| // C 1 2 N 1/20 | | | C 1 2 N 1/20 | F |
| (C 1 2 N 1/20 | | | (C 1 2 N 1/20 | F |
| C 1 2 R 1:38) | | | C 1 2 R 1:38) | |
| (72)発明者 森 直道 | | | (72)発明者 南木 勉 | |
| 東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日 | | | 和歌山県和歌山市有本687番地 新中村化 | |
| 立プラント建設株式会社内 | | | 学工業株式会社内 | |
| (72)発明者 五十嵐 民夫 | | | F ターム (参考) 4B033 NA01 NA12 NB02 NB13 NB34 | |
| 東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日 | | | NC06 ND04 ND08 | |
| 立プラント建設株式会社内 | | | 4B065 AA01X AA41X AA57X AA83X | |
| (72)発明者 江森 弘祥 | | | AA86X AC20 BC01 BC46 | |
| 東京都千代田区内神田1丁目1番14号 日 | | | CA55 | |
| 立プラント建設株式会社内 | | | 4J005 AA04 BD05 | |
| (72)発明者 栢木 實 | | | 4J027 AC03 AC04 AC06 AC08 AG04 | |
| 和歌山県和歌山市有本687番地 新中村化 | | | AG09 AG24 AG27 CD00 | |
| 学工業株式会社内 | | | 4J034 BA07 DA01 DB03 DG01 DG02 | |
| (72)発明者 中村 高之 | | | DG03 DG04 DG09 DG14 DG20 | |
| 和歌山県和歌山市有本687番地 新中村化 | | | DP18 GA62 GA74 HA01 HA06 | |
| 学工業株式会社内 | | | HA07 HC11 HC22 HC46 HC52 | |
| (72)発明者 松山 隆一 | | | HC61 HC71 HC73 JA41 JA42 | |
| 和歌山県和歌山市有本687番地 新中村化 | | | RA04 RA19 | |
| 学工業株式会社内 | | | | |

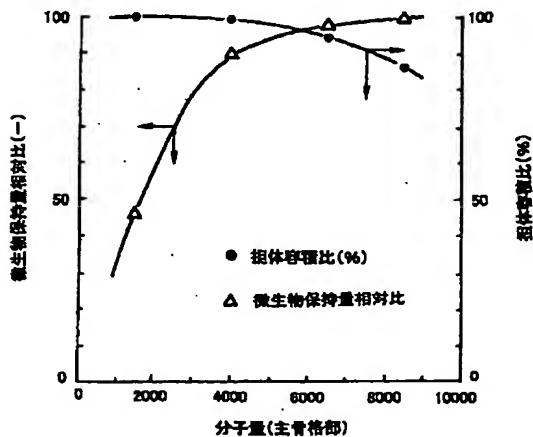
【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第1部門第1区分
 【発行日】平成15年8月12日(2003.8.12)

【公開番号】特開2001-346575(P2001-346575A)
 【公開日】平成13年12月18日(2001.12.18)
 【年通号数】公開特許公報13-3466
 【出願番号】特願2000-172171(P2000-172171)
 【国際特許分類第7版】

C12N 11/04
 C02F 3/00
 C08F 299/02
 C08G 18/67
 65/333
 // C12N 1/20
 (C12N 1/20
 C12R 1:38)

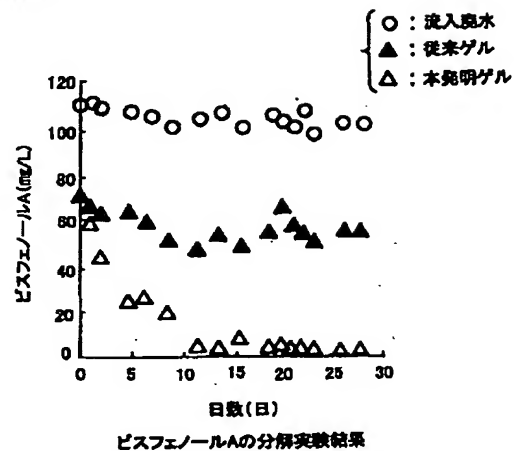
【F1】
 C12N 11/04
 C02F 3/00 G
 C08F 299/02
 C08G 18/67
 65/333
 C12N 1/20 F

【手続補正書】
 【提出日】平成15年5月1日(2003.5.1)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図1
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【図1】



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図3
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【図3】



【手続補正3】
 【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図5
 【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】

